

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-020679

(43)Date of publication of application : 28.01.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 04-202928

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1992

(72)Inventor : ANEGAWA AKIHIRO
KINOSHITA HAJIME
KOMORI MASATOSHI
ANDO NOBUO
YADA SHIZUKUNI

(54) BATTERY ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a battery electrode having a large capacity per unit volume, make a battery chargeable and dischargeable over a long period, and facilitate the manufacture by using the electrode.

CONSTITUTION: In an electrode for battery using a composite of a polyacene organic polymer semiconductor and lithium cobalt oxide as an active material, the average particle size of lithium cobalt oxide is less than $1\mu\text{m}$, and the pore volume less than 0.1 is 70% or more to the whole pore volume.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2744555

[Date of registration] 06.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 06.02.2004

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) It is the heat treatment object of the aromatic series condensation polymer which consists of carbon, hydrogen, and oxygen. The insoluble and infusible nature base whose specific surface area have the poly acene system skeletal structure whose atomic ratios of a hydrogen atom / carbon atom are 0.05–0.5, and according to a BET adsorption method is more than 600m² / g, (b) It is the electrode for cells which uses a composite with lithium cobalt oxide as an active material. (1) Electrode for cells which the mean particle diameter of this lithium cobalt oxide is 1 micrometer or less, and is characterized by the pore volume which has the pore diameter of 0.1 micrometers or less in (2) this electrodes occupying 70% or more to total pore volume.

[Claim 2] The electrode for cells according to claim 1 with which an insoluble and infusible nature base consists of a particle with a mean particle diameter of 1 micrometer or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Industrial Application] This invention relates to the electrode for cells, and relates to the electrode for cells which uses as an active material the composite of the insoluble and infusible nature matter and lithium cobalt oxide which have the engine performance of a semi-conductor in a detail further.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] In recent years, portable-izing of home electronics and electronic equipment and code friction mark-ization are progressing quickly. In connection with this, a highly efficient cell came to be called for as a power source by the small light weight. As a power source of current and the above-mentioned device, rechargeable batteries, such as the so-called primary cells, such as a dry cell, a nickel-Cd cell, and a lead cell, are used. However, recently, the rechargeable battery which can be charged came to be repeatedly used abundantly to the primary cell which a life is short and has the need for exchange. Above all, as a power source for small devices, although the nickel-Cd cell is the current mainstream, the engine-performance improvement is also approaching the limitation to needs called high-capacity-izing. In addition, the argument about global environment problems has prospered since the past several years, and the public opinion over the harmful nature of Cd which is an active material is increasing. Then, the expectation for development of the rechargeable battery which had the engine performance more than a nickel-Cd cell, and had dependability and safety is great.

[0003] These people have proposed the rechargeable battery using what doped the electron-donative matter or the electronic receptiveness matter to the insoluble and infusible nature base containing the poly acene system skeletal structure which is a kind of an organic semiconductor previously as an electrode active material (JP,60-170163,A). this cell also has the possibility of the formation of a thin form, and lightweight-izing with high performance, its oxidation stability of an electrode active material is also high, and that shaping is also still easier for it -- etc. -- it is a promising rechargeable battery. Furthermore, these people have proposed the rechargeable battery which uses the composite of the above-mentioned poly acene system organic semiconductor and a metallic oxide as an active material (JP,63-314759,A). Although this cell has a big capacity, without losing the boosting-charge nature which is the description of a cell of having used the above-mentioned poly acene system organic semiconductor, it cannot say capacity with a still satisfying thing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] According to this invention, the electrode for cells with a large capacity per unit volume can be offered. The cell using the electrode of this invention continues at a long period of time, and it can charge, it can discharge, and, moreover, its manufacture is easy and economical.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of this invention persons' advancing research wholeheartedly in view of an above-mentioned problem and creating an electrode by various approaches, when the mean particle diameter of lithium cobalt oxide (III) and the pore volume of an electrode are controlled in the specific range, the place which the capacity per unit volume completes a header and this invention for going up remarkably, and makes this electrode that purpose is to offer the electrode for cells with large capacity, especially capacity per unit volume.

[Translation done.]

* NOTICES *

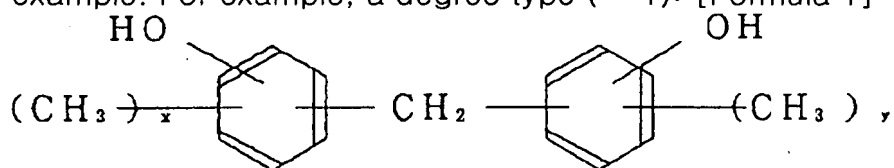
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is the heat treatment object of the aromatic series condensation polymer which consists of (a) carbon, hydrogen, and oxygen. The insoluble and infusible nature base whose specific surface area have the poly acene system skeletal structure whose atomic ratios of a hydrogen atom / carbon atom are 0.05–0.5, and according to a BET adsorption method is more than 600m² / g, (b) It is the electrode for cells which uses a composite with lithium cobalt oxide as an active material. (1) It is attained by the electrode for cells which the mean particle diameter of this lithium cobalt oxide is 1 micrometer or less, and is characterized by the pore volume which has a pore diameter below 01.μm in (2) this electrodes occupying 70% or more to total pore volume.

[0006] The insoluble and infusible nature base (it is the following and PAS may be called) which has the aforementioned poly acene system skeletal structure used by this invention is indicated by JP,60-152554,A by the applicant for this patent, JP,60-170163,A, etc. An aromatic series system condensation polymer is the condensate of the aromatic hydrocarbon compound and aldehydes which have a phenolic hydroxyl group here. As an aromatic hydrocarbon compound, although the so-called phenols like a phenol, cresol, and a xlenol are suitable, it is not restricted to these, for example. For example, a degree type (** 1): [Formula 1]



It can be the methylenebis phenols shown by (here, x and y are 0.1 or 2 independently, respectively), or they can also be hydroxy biphenyls and hydroxy naphthalene. Phenols, especially a phenol are [among these] suitable practical.

[0007] The denaturation aromatic series system polymer which could also use the denaturation aromatic series system polymer which permuted the one section of an aromatic hydrocarbon compound which has the above-mentioned phenolic hydroxyl group as an aromatic series system condensation polymer in this invention by the aromatic hydrocarbon compound, for example, a xylene, which does not have a phenolic hydroxyl group, toluene, an aniline, etc., for example, the denaturation aromatic series system polymer which is the condensate of a phenol, a xylene, and formaldehyde, and was permuted with the melamine and the urea can also be used. Furan resin is also still more suitable. Formaldehyde, an acetaldehyde, a furfural, etc. can be used as an aldehyde and formaldehyde is suitable. As a phenolaldehyde condensate, you may be any of a novolak mold, resol molds, or those composites. The spherical phenol system resin (100 micrometer or less extent of spherical diameters) marketed as a bell pearl R (trademark: Kanebo, Ltd. make) can also be

used. PAS in this invention is the heat treatment object of the aromatic series system compound like the above, for example, can be manufactured as follows.

[0008] Inorganic substances, such as a zinc chloride, sodium phosphate, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, or a potassium sulfide, are mixed in the above mentioned aromatic series system condensation polymer. What is necessary is to add the above-mentioned inorganic substance and just to fully mix as the mixing approach, after dissolving an aromatic series system condensation polymer in solvents, such as a methanol, an acetone, or water. Moreover, as long as an aromatic series system condensation polymer is the thing of melting nature like a novolak, you may mix under a heating condition. Although the mixing ratio of an aromatic series system condensation polymer and the above mentioned inorganic substance changes with the classes and configurations of the polymer and inorganic substance to mix, 10 / 1 - 1/7 are desirable at a weight ratio. next, the above-mentioned mixture -- the shape of a film, tabular, fibrous, and blanket-like -- it hardens in the form of granular or those mixing. Subsequently 350-800 degrees C of 350-700 degrees C of hardening objects acquired in this way are especially heated to the temperature of 400-600 degrees C preferably in a non-acidity ambient atmosphere. The non-oxidizing atmosphere to which heat treatment which an aromatic series system condensation polymer requires is carried out is nitrogen, an argon, helium, neon, a carbon-dioxide ambient atmosphere, or a vacuum, and nitrogen is used preferably. Even if this non-oxidizing atmosphere is standing it still and it is flowing, it does not interfere. fully washing the acquired heat treatment object with water or dilute hydrochloric acid -- heat treatment -- the mineral salt included inside of the body is removable, and if this is dried after that, PAS with a big specific surface area can be obtained.

[0009] such PAS used by this invention -- the atomic ratio (henceforth a H/C ratio) of a hydrogen atom / carbon atom -- 0.05 to 0.5 -- it has the poly acene system skeletal structure of 0.1-0.35 preferably. According to the X-ray diffraction (CuKalpha), the location of the Maine peak is expressed with 2theta, and exists among 20.5-23.5 degrees, and the peak of an and also [it is broadcloth] exists among [other than this Maine peak] 41-46 degrees. That is, it is understood that Above PAS progresses uniformly [the polycyclic structure of the benzene of the poly acene system] between the poly acene system molecules and moderately. When a H/C ratio exceeds 0.5, the charge effectiveness of the charge and discharge of a rechargeable battery which used the composite of PAS and lithium cobalt oxide as an electrode worsens. On the other hand, when this value is less than 0.05, the capacity of a cell will fall. The specific-surface-area values by the BET adsorption method of PAS used by this invention are more than 600m² / g. The case of under 600m² / g, in the cell using the electrode for cells of this invention, since it will be necessary to make a charge electrical potential difference high, energy efficiency falls, and degradation of the electrolytic solution is caused.

[0010] In this invention, since PAS has the high specific surface area more than 600m² / g, as mentioned above, it can pull out enough engine performance sufficient as an active material, i.e., the capacity which PAS to be used has, not much regardless of the particle size. However, if the particle size of PAS is too large, since it will become that it is hard to distribute the lithium cobalt oxide which is easy to condense between in a PAS matrix (i.e., a PAS particle) secondarily, it is desirable that it is finally the particle size of 1 micrometer or less.

[0011] It sets to the electrode of this invention and is above LiCoO₂. Finally, mean particle diameter needs to be 1 micrometer or less, when it becomes an electrode. this can fully pull out the capacity which it can have regardless of PAS with the large surface area described previously to particle size -- receiving -- LiCoO₂ a case --

particle size -- being large -- if it elapses, the capacity which it can have will be pulled out enough -- things -- difficult -- becoming -- a sake -- it is . Namely, LiCoO₂ with a larger particle size than 1 micrometer The capacity does not become sufficient thing, though the pore distribution conditions in the electrode described later are fulfilled when it uses.

[0012] It sets to the electrode of this invention and is PAS/LiCoO₂. Although a ratio may change by the application of the electrode containing these, it is desirable 90 / 10 – 10/90 (weight ratio), and that it is especially 70 / 30 – 30/70. It is especially LiCoO₂. When it increases too much, there is an inclination for the boosting-charge nature which is the features of a composite to be lost. PAS and LiCoO₂ The electrode for cells of this invention which uses a composite as an active material can be manufactured as follows, for example. Namely, PAS and LiCoO₂ After grinding and mixing, an electric conduction agent and a binder are added and fabricated if needed. At this time, it is PAS and LiCoO₂. Although fine particles, a staple fiber, etc. should just be the gestalten which are easy to mix, fine particles of a gestalt are practical. What is necessary is just to use them, not limiting especially an electric conduction agent, a binder, etc. that are used in this invention, and choosing them from what is generally used for the electrode for cells suitably. PAS and LiCoO₂ Even if it mixes after grinding according to an individual to a predetermined grain size beforehand, it is PAS and LiCoO₂. Grinding mixing may be carried out at coincidence.

[0013] Although not limited especially as a grinding method, it is desirable to use the pulverizer represented by ball mills, such as a pot mill and a vibration mill. LiCoO₂ with small detailed PAS and grain size It is LiCoO₂ to control in pore proportion mentioned later, when compounding by mixing and making an electrode. It is difficult by causes, such as secondary condensation (apparent grain-size increase). Therefore, LiCoO₂ In order to distribute homogeneity in the matrix made by PAS, it is PAS and LiCoO₂. Approaches, such as carrying out grinding mixing, are desirable to coincidence. Especially the shaping approach is not limited but can use the shaping approach of common use used for fine particles, for example, compression moulding technique etc.

[0014] Lithium cobalt oxide is easily obtained by the well-known proper approach. If the example is shown, a lithium carbonate (Li₂ Co₃) and cobalt carbonate (CoCO₃) will be heated at 900 degrees C, for example, and it will be obtained. lithium acid cobalt -- general -- Li_xCoO₂ ** -- although expressed, the range of the value of x is 0<=x<=1 by the charge and discharge within the synthesis method and a fuel cell subsystem etc. Especially the lithium cobalt oxide (following LiCoO₂ and *****) in this invention is not limited about the value of x.

[0015] It sets to the electrode for cells of this invention, and is very detailed LiCoO₂. Since homogeneity distributes in a PAS matrix and many electrodes have what has a small pore diameter, capacity becomes remarkably large and the boosting charge of the cell using this becomes possible. An example explains this invention concretely below.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example]

Example 1 PAS and LiCoO₂ Manufacture: The slurry which mixed the manufacture water solubility resol mold phenol resin (about 60% concentration) / zinc chloride / water of -(1) PAS at a rate of 10/25/5 by the weight ratio was slushed into the 10cmx10cmx1cm mold, and having put the glass plate on it and inhibiting evaporation of moisture, at 100 degrees C, it heated for 1 hour and hardened. This hardening object was put in into the SHIRIKO knitting electric furnace, and it heat-treated by carrying out a temperature up and heating to 500 degrees C at 40 degrees C/hour in rate in the nitrogen air current. Next, after dilute hydrochloric acid's having washed this heat treatment object and removing a zinc chloride, tabular PAS was obtained by rinsing and subsequently drying. The specific surface area by the BET adsorption method of this PAS was 2000m² / g, and a very big value. Moreover, when elemental analysis was performed, the atomic ratio of a hydrogen atom / carbon atom was 0.23. For 10 minutes, and 24 hours and 48 hours and grinding time amount were changed, the ball mill made of nylon ground PAS obtained in this way, and mean particle diameter obtained the PAS powder which is 5.2 micrometers, 0.7 micrometers, and 0.4 micrometers, respectively. In addition, it asked for the mean particle diameter of PAS powder with the electron microscopic method (the volumes for "fine-particles" Teruichiro Kubo, and 2nd edition Maruzen Co., Ltd. of Showa 54 revision).

[0017] (2) LiCoO₂ LiCoO₂ of manufacture marketing LiCoO₂ whose mean particle diameter it grinds for [grinding time amount] 10 minutes in 48 hours and 72 hours using the ball mill made from an alumina, and is 6.5 micrometers, 0.6 micrometers, and 0.4 micrometers, respectively Powder was obtained. Mean particle diameter was measured with the electron microscopic method like PAS. In any case, it is LiCoO₂. Although the particle was condensed secondarily, it measured in the magnitude of a primary particle.

[0018] LiCoO₂ with a PAS of with example 2 mean particle diameter of 5.2 micrometers and a mean particle diameter of 6.5 micrometers PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio) -- the ball mill made from an alumina -- putting in -- 24 hours (example 2a) -- and grinding was carried out for 48 hours (example 2b). PAS and LiCoO₂ which were obtained When the composite was observed with the electron microscope, the mean particle diameter of PAS was 0.5 micrometers and 0.4 micrometers, respectively. LiCoO₂ Since it was ground and homogeneity was mixed with the PAS particle, it is LiCO₂. Although exact measurement of a particle diameter was difficult, all of mean particle diameter were about 0.5 micrometers.

[0019] The polytetrafluoroethylene 8 weight section was added by using carbon black as 75 weight sections and a binder as an electric conduction agent to the obtained composite 100 weight section, with the mortar, the roller after mixing and kneading performed sheet forming, and the electrode sheet with a thickness of 750 micrometers was obtained. When pore distribution of this electrode sheet was

searched for for the ratio of (pore volume which has 0.006–micrometer or more pore diameter of 0.1 micrometers or less)/(pore volume which has 0.006–micrometer or more pore diameter of 100 micrometers or less) by the mercury porosimeter (the Shimadzu make, pore sizer), they were 78% and 81%, respectively. This electrode sheet is pierced to 15mmphi, and it considers as a positive electrode, and is LiClO₄ of 1M to the lithium electrolytic solution as a negative electrode. The cell as shown in drawing 1 using the nonwoven glass fabric as a propylene carbonate solution separator was assembled. The electromotive voltage was 2.90V. After carrying out constant–potential charge of this cell by 4.1V for 2 hours, the electrode engine performance was evaluated by discharging to 2.5V with a 2mA current, and measuring capacity. A result is shown in Table 1.

[0020] LiCoO₂ with a PAS of with example 3 mean particle diameter of 0.4 micrometers and a mean particle diameter of 0.4 micrometers It mixed with the ball mill made of nylon by PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio) for 1 hour. In addition, since the ball mill made of nylon was used, it is PAS and LiCoO₂. There was no big change in particle size. The electrode was manufactured like the example 1 using this composite, and, subsequently the cell was assembled. About this cell, the electrode was evaluated by the same approach as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0021] LiCoO₂ with a PAS of with example 4 mean particle diameter of 0.7 micrometers and a mean particle diameter of 0.6 micrometers It mixed with the mortar by PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio), and the composite was obtained. It sets on this condition and is PAS and LiCoO₂. There was no big change in that particle size both. The electrode was manufactured like the example 1 using this composite, and, subsequently the cell was assembled. The approach same about this cell as an example 1 estimated the electrode. A result is shown in Table 1.

[0022] LiCoO₂ with a PAS of with example of comparison 1 mean particle diameter of 5.2 micrometers, and a mean particle diameter of 6.5 micrometers It mixed with the mortar by PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio). The electrode was manufactured like the example 1 using the obtained composite, and, subsequently the cell was assembled. About this cell, the electrode was evaluated by the same approach as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0023] LiCoO₂ with a PAS of with example of comparison 2 mean particle diameter of 0.4 micrometers, and a mean particle diameter of 6.5 micrometers It mixed with the mortar by PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio). The electrode was manufactured like the example 1 using the obtained composite, and, subsequently the cell was assembled. About this cell, the electrode was evaluated by the same approach as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0024] LiCoO₂ with a PAS of with example of comparison 3 mean particle diameter of 0.4 micrometers, and a mean particle diameter of 0.6 micrometers By PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio), it mixed with the ball mill made of nylon for 1 hour. The electrode was manufactured like the example 1 using the obtained composite, and, subsequently the cell was assembled. About this cell, the electrode was evaluated by the same approach as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0025] LiCoO₂ with a PAS of with example of comparison 4 mean particle diameter of 5.2 micrometers, and a mean particle diameter of 0.6 micrometers By PAS/LiCoO₂ =40 / 60 (weight ratio), it mixed with the ball mill made of nylon for 1 hour. The electrode was manufactured like the example 1 using the obtained composite, and, subsequently the cell was assembled. About this cell, the electrode was evaluated by the same approach as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0026] In example 5 example 1b, the same approach estimated the electrode except being referred to as PAS/LiCoO₂ =60 / 40 (weight ratio).

[0027] In example of comparison 5 example 4, mixing was made the same except

using a mortar and the electrode was evaluated. The result of the electrode evaluation in the above-mentioned example and the example of a comparison is collectively shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

	PAS 平均粒径 (μm)	LiCoO ₂ 平均粒径 (μm)	0.1 μm 以下の細孔割合 (%)	電池容量 (mAh)
実施例 1 a	0.7	0.5	78	8.0
実施例 1 b	0.4	0.5	81	8.0
実施例 2	0.4	0.4	83	8.2
実施例 3	0.7	0.6	76	7.7
比較例 1	5.2	6.5	53	6.0
比較例 2	0.4	6.5	74	6.4
比較例 3	0.4	0.6	68	7.2
比較例 4	5.2	0.6	64	6.6
実施例 4	0.4	0.5	83	6.2
比較例 5	0.4	0.5	68	5.1

[0029] LiCoO₂ In the example whose mean particle diameter is 1 micrometer or less and whose pore percentage of 0.1 micrometers or less in an electrode is 70% or more, it is clear that the capacity of a cell is altogether high. Moreover, it is LiCoO₂ although the pore percentage is 74% in the example 2 of a comparison. Since mean particle diameter is large, the capacity of a cell is low.

[0030]

[Translation done.]

Cited Reference 1

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-20679

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 4/02	C			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号	特願平4-202928	(71)出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22)出願日	平成4年(1992)7月6日	(72)発明者	姉川 彰博 大阪市都島区友誼町1丁目6番10-503号
		(72)発明者	木下 肇 大阪市都島区友誼町1丁目6番4-402号
		(72)発明者	小森 正敏 大阪市都島区都島南通2丁目12番2-602号
		(72)発明者	安藤 信雄 大阪市都島区都島南通2丁目12番2-607号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極

(57)【要約】

【構成】 ポリアセン系有機高分子半導体とリチウム酸化コバルトとの複合物とを活性物質とする電池用電極であって、リチウム酸化コバルトの平均粒子径が1μm以下であり、0.1μm以下の細孔体積が全細孔体積に対して70%以上であることを特徴とする。

【効果】 本発明に係る電池用電極は単位体積当たりの容量が大きく、該電極を用いた電池は長期に亘って充電、放電が可能であり、しかも製造が容易且つ経済的である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 炭素、水素及び酸素からなる芳香族縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子数比が0.05～0.5であるポリアセン系骨格構造を有し、かつBET法による比表面積が600m²/g以上である不溶不融性基体と、(b) リチウム酸化コバルトとの複合物を活性物質とする電池用電極であって、(1) 該リチウム酸化コバルトの平均粒径が1μm以下であり、かつ(2) 該電極における0.1μm以下の細孔直径を有する細孔体積が全細孔体積に対して70%以上を占めることを特徴とする電池用電極。

【請求項2】 不溶不融性基体が平均粒径1μm以下の粒子から成る請求項1記載の電池用電極。

【発明の詳細な説明】

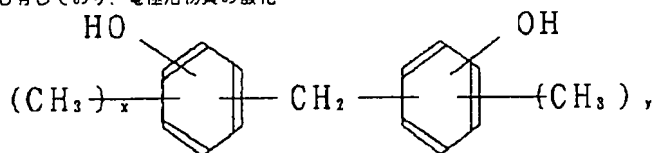
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電池用電極に係り、更に詳細には半導体の性能を有する不溶不融性物質とリチウム酸化コバルトとの複合物を活性物質とする電池用電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、家電製品及び電子機器のポータブル化、コードスレ化が急速に進展している。これに伴い、小型軽量で高性能な電池が電源として求められる様になった。現在、上記機器の電源としては乾電池等の所謂一次電池とNi-Cd電池や鉛電池等の二次電池が使用されている。しかし、最近では寿命が短く交換の必要がある一次電池に対して繰り返し充電が可能な二次電池が多用されるようになった。就中、小型機器用電源として、Ni-Cd電池が現在主流になっているが高容量化といったニーズに対し、その性能改善も限界に近づいている。加えて、ここ数年来地球環境問題についての議論が盛んになっており、活性物質であるCdの有害性に対する世論が高まっている。そこでNi-Cd電池以上の性能を持ち、かつ信頼性、安全性を持った二次電池の開発に対する期待が大きい。

【0003】 本出願人は先に有機半導体の一種であるポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体に電子供与性物質または電子受容性物質をドーピングしたものを電極活性物質として用いる二次電池を提案している(特開昭60-170163号公報)。この電池は高性能で薄形化、軽量化の可能性も有しており、電極活性物質の酸化



(ここで、x及びyは夫々独立に0、1又は2である)で示されるメチレンビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらのうち、実用的に

安定性も高く、さらにその成形も容易であるなど将来有望な二次電池である。更に、本出願人は、上記ポリアセン系有機半導体と金属酸化物の複合物を活性物質として用いる二次電池を提案している(特開昭63-314759号公報)。この電池は上記ポリアセン系有機半導体を用いた電池の特徴である急速充電性を失うことなく大きな容量を有するが、しかし容量は未だ満足のいくものとはいえない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上述の問題に鑑み鋭意研究を進め種々の方法で電極を作成した結果、リチウム酸化コバルト(III)の平均粒径および電極の細孔体積を特定の範囲に制御すると、この電極は単位体積当たりの容量が著しく上昇することを見出し、本発明を完成したものであって、その目的とするところは容量、特に単位体積当たりの容量が大きい電池用電極を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上述の目的は、(a) 炭素、水素及び酸素からなる芳香族縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子数比が0.05～0.5であるポリアセン系骨格構造を有し、かつBET法による比表面積が600m²/g以上である不溶不融性基体と、(b) リチウム酸化コバルトとの複合物を活性物質とする電池用電極であって、(1) 該リチウム酸化コバルトの平均粒径が1μm以下であり、かつ(2) 該電極における0.1μm以下の細孔直径を有する細孔体積が全細孔体積に対して70%以上を占めることを特徴とする電池用電極により達成される。

【0006】 本発明で使用する前記のポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(以下で、PASと称することがある)は、本願出願人による特開昭60-152554号公報、特開昭60-170163号公報他に記載されているものである。ここで芳香族系縮合ポリマーとは、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールの如きいわゆるフェノール類が好適であるが、これらに限られない。例えば次式(化1)：

【化1】

はフェノール類、特にフェノールが好適である。

【0007】 本発明における芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族

炭化水素化合物例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変性芳香族系ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物である変性芳香族系ポリマーを用いることもでき、またメラミン、尿素で置換した変性芳香族系ポリマーを用いることもできる。さらにフラン樹脂も好適である。アルデヒドとしてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等を使用することができ、ホルムアルデヒドが好適である。フェノール・アルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはそれらの複合物のいずれであってもよい。ベルパールR（商標：鐘紡株式会社製）として市販されている球状フェノール系樹脂（球径 $100\mu\text{m}$ 以下程度）を用いることもできる。本発明におけるPASは、上記のごとき芳香族系化合物の熱処理物であり、例えば次のようにして製造することができる。

【0008】前記した芳香族系縮合ポリマーに塩化亜鉛、リン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムあるいは硫化カリウム等の無機物を混入する。混入方法としては、芳香族系縮合ポリマーをメタノール、アセトンあるいは水等の溶媒に溶解させた後、上記した無機物を添加し、十分に混合すれば良い。また、芳香族系縮合ポリマーがノボラックのように熔融性のものであれば加熱状態で混合しても良い。芳香族系縮合ポリマーと前記した無機物の混合比は、混ぜ合わせるポリマーと無機物の種類および形状によって異なるが、重量比で $10/1\sim 1/7$ が好ましい。次に、上記混合物をフィルム状、板状、繊維状、布状、粒状またはそれらの混合の形に硬化する。かくして得られた硬化体は、次いで非酸性雰囲気中で $350\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $350\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度まで加熱される。芳香族系縮合ポリマーのかかる熱処理が行われる非酸性雰囲気とは、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、二酸化炭素雰囲気、あるいは真空であり、窒素が好ましく用いられる。かかる非酸性雰囲気は静止していても流動していてもさしつかえない。得られた熱処理体を水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することによって、熱処理体中に含まれる無機塩を除去することができ、その後これを乾燥すると比表面積の大きなPASを得ることができる。

【0009】本発明で使用するこのようなPASは、水素原子／炭素原子の原子数比（以下H/C比という）が $0.05\sim 0.5$ 、好ましくは $0.1\sim 0.35$ のポリアセン系骨格構造を有している。X線回折（CuK α ）によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表して $20.5\sim 23.5^{\circ}$ の間に存在し、またこのメイン・ピークの他に $41\sim 46^{\circ}$ の間にブロードな他のピークが存在する。すなわち上記PASは、ポリアセン系のベンゼンの多環構造がポリアセン系分子間に均一かつ適度に発達したものであると理解される。H/C比が 0.5 を超え

る場合には、PASとリチウム酸化コバルトとの複合物を電極として用いた二次電池の充放電の電荷効率が悪くなる。一方、この値が 0.05 未満の場合には、電池の容量が低下してしまう。本発明で使用するPASのBET法による比表面積値は $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。 $600\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合、本発明の電池用電極を用いた電池において、充電電圧を高くする必要が生じるためエネルギー効率が低下し、また電解液の劣化を招く。

【0010】本発明においては、PASは上記の様に $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上という高い比表面積を有するのでその粒径にあまり関係なく活物質として十分な性能、すなわち用いるPASの有する容量を十分に引き出すことができる。しかしながらPASの粒径が大きすぎると、PASマトリックス中、つまりPAS粒子間に、二次凝集しやすいリチウム酸化コバルトを分散させることになるので、最終的に $1\mu\text{m}$ 以下の粒径であることが望ましい。

【0011】本発明の電極においては上記の LiCoO_2 の平均粒径は、最終的に、すなわち電極になったときに $1\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。これは、先に述べた表面積の大きいPASが粒径に関係なくその持ち得る容量を十分に引き出し得るのに対して LiCoO_2 の場合、粒径が大きすぎるとその持ち得る容量を十分に引き出すことが難しくなるためである。すなわち、粒径が $1\mu\text{m}$ より大きい LiCoO_2 を用いた場合、後に述べる電極中の細孔分布条件を満たしていても、その容量は十分なものとならない。

【0012】本発明の電極において、PAS/ LiCoO_2 の比率はこれらを含む電極の用途によって変わり得るが $90/10\sim 10/90$ （重量比）、特に $70/30\sim 30/70$ であることが好ましい。特に LiCoO_2 が増え過ぎると複合物の特長である急速充電性が失われる傾向がある。PASと LiCoO_2 の複合物を活物質とする本発明の電池用電極は例えば次のようにして製造することができる。すなわち、PASと LiCoO_2 とを粉碎、混合した後、必要に応じ導電剤、結着剤を加えて成形する。このときPASと LiCoO_2 の形態は粉体、短繊維等の混合し易い形態であればよいが粉体の実用的である。使用される導電剤、結着剤等は本発明において特に限定されるものではなく、一般に電池用電極に用いられるものから適宜選択して使用すればよい。PASと LiCoO_2 は、あらかじめ所定の粒度まで個別に粉碎した後混合しても、またPASと LiCoO_2 とを同時に粉碎混合してもよい。

【0013】粉碎法としては特に限定されるものではないが、ポットミル、振動ミル等のボールミルに代表される微粉碎機を用いることが好ましい。微細なPASと粒度の小さい LiCoO_2 とを混合により複合して電極を作る場合、後述する細孔割合に制御することは LiCoO_2 の二次凝集（みかけの粒度増大）等の原因により難しい。従って LiCoO_2 をPASによって作られるマ

トリックス中に均質に分散させるためにはPASと LiCoO_2 とを同時に粉砕混合する等の方法が望ましい。成形方法は特に限定されず、粉体に用いる慣用の成形方法、例えば加圧成形法等を用いることができる。

【0014】リチウム酸化コバルトは公知の適宜方法により容易に得られる。その一例を示すと、例えば炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを 900°C で加熱して得られる。リチウム酸コバルトは一般的に Li_xCoO_2 と表されるが、その合成法及び電池系内での充放電等により、 x の値は $0 \leq x \leq 1$ の範囲である。本発明におけるリチウム酸化コバルト(以下 LiCoO_2 と略記す)は、 x の値について特に限定されるものではない。

【0015】本発明の電池用電極においては、極めて微細な LiCoO_2 がPASマトリックス中に均質に分散され、電極が細孔直径の小さいものを多く有するので、これを用いた電池は容量が著しく大きくなり、また急速充電が可能となる。以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0016】

【実施例】

実施例1 PAS及び LiCoO_2 の製造:-

(1) PASの製造

水性レゾール型フェノール樹脂(約60%濃度)/塩化亜鉛/水を重量比で10/25/5の割合で混合したスラリーを10cm×10cm×1cmの型に流し込み、その上にガラス板を被せ水分の蒸発を抑制しながら 100°C で1時間加熱して硬化した。この硬化体をシリコニット電気炉中に入れ、窒素気流中で 40°C /時間の速度で昇温して 500°C まで加熱し、熱処理を行った。次にこの熱処理物を希塩酸で洗浄して塩化亜鉛を除去した後、水洗し、次いで乾燥することによって、板状のPASを得た。このPASのBET法による比表面積は $2000\text{m}^2/\text{g}$ と極めて大きな値であった。また元素分析を行ったところ、水素原子/炭素原子の原子数比は0.23であった。かくして得られたPASをナイロン製のボールミルで10分間、24時間、及び48時間と粉砕時間を変えて粉砕して平均粒径がそれぞれ、 $5.2\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、及び $0.4\mu\text{m}$ のPAS粉末を得た。なお、PAS粉末の平均粒径は電子顕微鏡法(「粉体」、久保輝一郎編、昭和54改訂2版 丸善株式会社)により求めた。

【0017】(2) LiCoO_2 の製造

市販の LiCoO_2 をアルミナ製ボールミルを用いて粉砕時間10分間、48時間、72時間で粉砕し、平均粒径がそれぞれ $6.5\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末を得た。平均粒径はPASと同様に電子顕微鏡法により測定した。いずれの場合にも LiCoO_2 粒子は二次凝集していたが、一次粒子の大きさを測定した。

【0018】実施例2

平均粒径 $5.2\mu\text{m}$ のPASと平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 をPAS/ $\text{LiCoO}_2 = 40/60$ (重量比)でアルミナ製ボールミルに入れ、24時間(実施例2a)および48時間(実施例2b)粉砕した。得られたPAS及び LiCoO_2 の複合物を電子顕微鏡で観察したところPASの平均粒径はそれぞれ $0.5\mu\text{m}$ 及び $0.4\mu\text{m}$ であった。 LiCoO_2 は粉砕され、かつPAS粒子と均質に混合されていたため、 LiCoO_2 粒子直径の正確な測定は困難であったが、いずれも平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 程度であった。

【0019】得られた複合物100重量部に対し、導電剤としてカーボンブラックを75重量部及び結着剤としてポリ四フッ化エチレン8重量部を添加し、乳鉢により混合、混練後ローラーによりシート成形を行い、厚さ $750\mu\text{m}$ の電極シートを得た。この電極シートの細孔分布を水銀ポロシメーター(島津製作所製、ポアサイザー)により、 $(0.006\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔直径を有する細孔体積)/($0.006\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の細孔直径を有する細孔体積)の比を求めたところそれぞれ78%及び81%であった。この電極シートを $15\text{mm}\phi$ に打ち抜いて正極とし、負極としてリチウム電解液に1Mの LiClO_4 プロピレンカーボネート溶液セパレータとしてガラス不織布を用いた図1に示すような電池を組み立てた。起電圧は2.90Vであった。この電池を4.1Vで2時間定電圧充電した後2mAの電流で2.5Vまで放電し容量を測定することにより電極性能を評価した。結果を表1に示す。

【0020】実施例3

平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ のPASと平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ の LiCoO_2 をPAS/ $\text{LiCoO}_2 = 40/60$ (重量比)でナイロン製ボールミルで1時間混合した。なおナイロン製ボールミルを用いたので、PASおよび LiCoO_2 の粒径に大きな変化はなかった。この複合物を用いて実施例1と同様にして電極を製造し次いで電池を組み立てた。この電池について、実施例1と同様の方法で電極の評価を行った。結果を表1に示す。

【0021】実施例4

平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ のPASと平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の LiCoO_2 をPAS/ $\text{LiCoO}_2 = 40/60$ (重量比)で乳鉢にて混合し、複合物を得た。この条件においては、PASおよび LiCoO_2 共にその粒径に大きな変化はなかった。この複合物を用いて実施例1と同様にして電極を製造し、次いで電池を組み立てた。この電池について実施例1と同様の方法で電極の評価を行った。結果を表1に示す。

【0022】比較例1

平均粒径 $5.2\mu\text{m}$ のPASと平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 をPAS/ $\text{LiCoO}_2 = 40/60$ (重量比)で乳鉢にて混合した。得られた複合物を用いて実施

例1と同様にして電極を製造し、次いで電池を組み立てた。この電池について、実施例1と同様の方法で電極の評価を行った。結果を表1に示す。

【0023】比較例2

平均粒径0.4 μ mのPASと平均粒径6.5 μ mのLiCoO₂をPAS/LiCoO₂=40/60（重量比）で乳鉢にて混合した。得られた複合物を用いて実施例1と同様にして電極を製造し、次いで電池を組み立てた。この電池について、実施例1と同様の方法で電極の評価を行った。結果を表1に示す。

【0024】比較例3

平均粒径0.4 μ mのPASと平均粒径0.6 μ mのLiCoO₂をPAS/LiCoO₂=40/60（重量比）で、ナイロン製ボールミルで1時間混合した。得られた複合物を用いて実施例1と同様にして電極を製造し、次いで電池を組み立てた。この電池について、実施例1と同様の方法で電極の評価を行った。結果を表1に示す。

【0025】比較例4

平均粒径5.2 μ mのPASと平均粒径0.6 μ mのLiCoO₂をPAS/LiCoO₂=40/60（重量比）で、ナイロン製ボールミルで1時間混合した。得られた複合物を用いて実施例1と同様にして電極を製造し、次いで電池を組み立てた。この電池について、実施例1と同様の方法で電極の評価を行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例5

実施例1bにおいて、PAS/LiCoO₂=60/40（重量比）とする以外は、同様の方法で電極を評価した。

【0027】比較例5

実施例4において、混合を乳鉢を用いる以外は、同じくして電極を評価した。上記実施例、比較例における電極評価の結果をまとめて表1に示す。

【0028】

【表1】

	PAS 平均粒径 (μ m)	LiCoO ₂ 平均粒径 (μ m)	0.1 μ m 以下の細孔割合 (%)	電池容量 (mAh)
実施例 1a	0.7	0.5	78	8.0
実施例 1b	0.4	0.5	81	8.0
実施例 2	0.4	0.4	83	8.2
実施例 3	0.7	0.6	76	7.7
比較例 1	5.2	6.5	53	6.0
比較例 2	0.4	6.5	74	6.4
比較例 3	0.4	0.6	68	7.2
比較例 4	5.2	0.6	64	6.6
実施例 4	0.4	0.5	83	6.2
比較例 5	0.4	0.5	68	5.1

【0029】LiCoO₂の平均粒径が1 μ m以下かつ電極における0.1 μ m以下の細孔割合が70%以上である実施例では全て電池の容量が高いことが明らかである。また比較例2においては、細孔割合が74%であるにもかかわらず、LiCoO₂の平均粒径が大きいので電池の容量が低い。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、単位体積当たりの容量が大きい電池用電極を提供することができる。本発明の電極を用いた電池は長期に亘って充電、放電が可能であり、しかも製造が容易且つ経済的である。

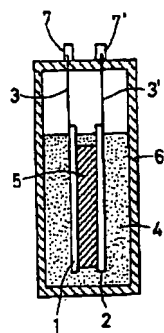
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる電池の基本構成を示したものである。

【符号の説明】

- | | | | |
|----|-----|----|--------|
| 1 | 正極 | 4 | 電解液 |
| 2 | 負極 | 5 | セパレーター |
| 3 | 集電体 | 6 | 電池ケース |
| 3' | 集電体 | 7 | 外部端子 |
| | | 7' | 外部端子 |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 矢田 諱邦
 兵庫県加古郡播磨町宮西2丁目6-13